⊕ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62 - 136244

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和62年(1987)6月19日

B 01 J 23/56 B 01 D 53/36

104

A-7059-4G A-8516-4D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

図発明の名称 排ガス浄化用触媒およびその製造方法

②特 頤 昭60-276356

郊出 願 昭60(1985)12月9日

⑫発 明 者

八木

III F91

門真市大字門真1006番地 松下電器座業株式会社内

⑪出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

20代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 1

1、発明の名称

排ガス浄化用触媒およびその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) パラジウム金属と酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを担体表面に担持した排ガス浄化用触 媒 a
- (2) パラジウム金属と酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの混合比率が、重量比率で1:5:20~1:20:5の範囲とした特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。
- (3) パラジウム金属と酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを同時に担体表面に担持するとき、これらの前駆体から成る溶液中に、有機酸を添加することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。
 (4) パラジウム金属と酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを同時に担体表面に担持するとき、これらの前駆体から成る溶液中に添加する有機酸の添加量を、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムに換算した重量和に対し、重量比で1:0.6~1

:5の範囲とした特許請求の範囲第3項記載の排 ガス浄化用触媒の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、燃焼器や内燃機関から発生する排気ガス中の有害な燃焼生成物である一酸化炭素(CO2と記す)に、また二酸化窒素(NO2と記す)を一酸化窒素(NOと記す)に、酸素残存雰囲気中で変換すると共に不完全燃焼成分である炭化水素(HCと記す)をCO2と水(H2Oと記す)に同時に変換するための排ガス浄化用触媒およびその製造方法に関するものである。

従来の技術

燃焼機器。内燃機関から排出される排気ガス中には、燃料の種類や機器の種類にもよるが、CO。 HC、NOx (全壁素酸化物)、さらにはSOx(全 硫黄酸化物)などが存在し、これらが多量に排出 されると、大気汚染や室内環境に悪影響を与え、 人間のみならず動植物などに、好ましくない影響 を及ぼす。

これらに対する対策として、これまで種々の方 法がとられてきた。触媒を用いる方法もそのうち の一つである。

酸化触媒を用いてCOやHCを CO_2 と H_2O 化変換したり、還元触媒や分解触媒を用いて、酸素の少ない雰囲気でNOxを N_2 化変換する方法と触媒がこれまでにも数多く提案され、また実用化されてきた。

ただ、燃焼排ガス中の成分、なかでも残存酸素量が制御出来る特別の場合を除き、通常の燃焼機器の排ガス中の残存酸素は、酸化性成分を酸化消費する以上に過剰に存在しており、このような雰囲気では $CO + HC \times CO_2 \times H_2O$ に変換することは可能でも、 $NOx \times N_2$ に変換することは、その反応相手となるCO + HCが、先の酸素との反応に消費されるため不可能で、今のところ、このように残存酸素の多い雰囲気で $CO \times HC \times HOx \times HC$ に残存酸素の多い雰囲気で $CO \times HC \times HOx \times HC$ 時に変換除去する方法も、そのための触媒も実用化されていない。このため固定発生源、特に発電

一般的にNO の方がNO₂より2~20倍多い。とのため酸素過剰雰囲気での非選択接触反応においては、NO の酸化によるNO₂への変換の方が、NO₂の還元によるNO への変換より多く、オーバーオールではNO₂の増加という結果を招く。

本発明は、多くの触媒物質について、NO酸化能とNO2 還元能の両面について試験を重ね、前のNOとNO2の共存比率の範囲内で、オーパーオールとして、NO2の還元が進行し、NOとNO2比率がNO増の方向に変換する触媒を見出してきた。しかしながら、これらの多くは、他の成分であるCOやHC の酸化能をも低減するため、本発明の目的とするNO2 低減と同時にCOとHC の低減することにならない。

問題点を解決するための手段

本発明者は、この問題を解決するために、COやHCの酸化触媒として、もっとも有効な白金系(白金やパラジウム)触媒を基にして、いくつかの金属酸化物の添加効果を試験した結果、パラジウムに酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを添

プラントや化学プラントからの窒素酸化物の還元 反応には、アンモニア等の選元助剤を添加して、 これと触媒存在下で還元する選択接触反応の触媒 とその方法が実用化している。

発明が解決しようとする問題点

選元助剤として、選元性成分のCOやHCの渡 変が十分に濃いか、あるいは選択接触反応を行な わしめるためのアンモニア等の反応物質を系外か ち添加することの出来る場合を除いて、通常の過 剰酸素雰囲気より成る燃焼排ガス中のNOxをN2 まで選元することは、全く不可能なことである。 このため、NOxのうち、その毒性がもっとも強い NO2を、より毒性の低いNOにまで変換し、NOx 中のNO2成分比を小さくすることが検討されてき た。この場合も過剰酸素雰囲気においては、不可 能ではないが、変換効率が低く、実用には無理で あった。

すなわち、通常、燃焼器から発生する排ガス中においては、NO₂とNOが共存するが、その共存 比率は、燃焼器の種類や燃焼条件によって変わり、

加したものが、もっとも効果的であることを見出した。その好ましい混合比率はパラジウム金属重量1に対し、酸化ジルコニウム1で酸化イットリウムが60から、パラジウム金属重量1に対し、酸化ジルコニウム60で酸化イットリウム1の重 しくは、パラジウム金属:酸化ジルコニウム:酸化イットリウムの重量比率が1:5:20~1:

さらに、これらパラジウムと酸化ジルコニウム、酸化イットリウムは、同時に担体に担持されることが望ましく、この方法として、それぞれの前駆体の種類や、担持する際の助剤について検討を重ねた結果、硝酸パラジウムやジニトロジアンミンパラジウム硝酸液などのパラジウムの前駆体と、硝酸ジルコニルや塩化ジルコニル又は酢酸ジルコニルを塩化ジルコニウムの前駆体と、硝酸イットリウムを強化イットリウムを酸化イットリウムの前駆体との混合溶液に、クエン酸やシュウ酸、酪酸などの有機酸を添加したものを担持溶

液とし、これに担体を浸渍含浸して乾燥後、分解 焼成して、パラジウムとジルコニアとイットリア を同時に担持したものが、もっともNO₂ 変換率 が高くなることを見出した。

また、このときの有機酸の添加量としては、パックムの量とは関係は少なく、主に、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの前駆体の量との間に関係がみられ、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを改進したものの合計重量にあるという。また前駆体の種類の組合せとり、さらが望ましい。また前駆体の種類の組合せとり、ことが望ましい。また前駆体の種類の組合せとり、では、前に例示したジニトルと確類の組合せとジウムイは、前に例示したジニトルとで表しては、前に例示したシニルとを対した。とも効果的であるとも判った。

作 用

本発明の触媒の組成が酸素過剰雰囲気における COとHCとNO2の低減になぜもっとも効果的な

により、新しい活性点の発現、もしくはNOのNO₂ 酸化活性点の減少によるものと考えられる。

実 施 例

以下に実施例を示す。

(実施例1)

高純度シリカファイパの撚糸を織布とした、シリカクロスをあらかしめ準備したペーマイトアルミナゲル100部とシリカゾル10部を、イオン交換水1000部で均一に分散させた混合液中に十分に浸漬したのち、余分な液を取り除き、通常の方法で乾燥し、大気雰囲気中、500で~800でで焼成して、シリカ・ケルミナ担体をウォンコートした。このウォッシュコートは重量比で基材のシリカクロス重量に対し、15~45 wt %となるように調製した。

一方、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸液と オキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムをい くつかの混合割合で、イオン交換水に溶解したの ち、クエン酸水溶液を徐々に添加し、溶液が白濁 化するのを提拌によって十分に分散させて、白色 のかについての明快なる説明は出来ないが、いわ ゆる白金系触媒としての白金やロジウムあるいは パラジウム単味触媒は、当然のこととしてCO . HC の低波に効果は高いが、NO。 低波にはほと んど効果がない。それ以上に白金,ロジウムにあ っては、NOのNO2変換能が高く、NO2 を逆に 増加する。パラジウムのみが他の白金系触媒化く らべてNOのNOa変換能が低いことは、パラジウ ムが白金より酸化能が低いからだとする以上に、 担持された表面状態のちがいによるものと考えら れる。とれは本発明の組成である酸化ジルコニウ ムと酸化イットリウムを添加することによって、 NOのNO。酸化能がさらに抑制され、一方NO2の NO 変換が増進されているとみなせるが、この効 果も、触媒調製をパラジウムと添加物である酸化 ジルコニウムさらに酸化イットリウムのそれぞれ の前駆体を一緒に調合して調製する方法により、 顕著になっているところから、酸化ジルコニウム と酸化イットリウムという質的な面と、パラジウ ムとの同時担持により生じた、効果的な表面形成

ソル物質が沈殿したい状態にして、前のウェッシュコート済みのクロス担体を浸漬し、100℃から150℃で1~2時間乾燥したのち、400℃~700℃の電気炉に入れ、炉内雰囲気を新鮮空気で、強制交換して、分解発生するガスを排気しむえてのちに、さらに2~5時間焼成して、パラジウムとジルコニアとイットリアの混合物を担持した。このとき添加したクエン酸の量は、ジルコニアとイットリアに換算した重量の和に対し、1:1とした。この完成触媒を表1のA~Iとした。(実施例2)

実施例1と全く同じ方法で、シリカクロスにパラジウムと酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを担持したがシリカクロス担体を浸漬するパラジウム・酸化ジルコニウム・酸化イットリウム前駆体水溶液中に添加するクエン酸の量を、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの合計重量に対し、重量比で1:0.5~1:10の範囲とした。この完成触媒は表2のJ~Nとした。

(実施例3)

実施例1と同じ方法で、シリカクロスにバラジウム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウムを担持したが、パラジウムの前駆体として硝酸パラジウム、酸化ジルコニウムの前駆体として硝酸ジルコニウム、酸化イットリウムとして硝酸イットリウムを、また、有機酸として酪酸を用いた。

(実施例4)

酸化イットリウムの前駆体として、塩化イット リウムを用いた他は、実施例3と全く同様にして 調製した。

(実施例5)

実施例1と同じ方法で、シリカクロスにパラジウムと酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを担待したが、パラジウムの前駆体として塩化パラジウム、酸化ジルコニウムの前駆体として塩化ジルコニル、また酸化イットリウムの前駆体として塩化イットリウムを用い、さらに有機酸として、コハク酸を用いた。

(実施例6)

コーディライト系ハニカム構造体を、あらかじ

の測定は、ガス温度が600℃のときに行った。 また従来例の触媒として、実施例1と同一のウ ャッシュコートしたクロス担体に、パラジウムO.3 wt 9 担持したパラジウム触媒を用いて、転化率 を比較した。

これら実機排ガスと、モデルガスについての結果は表1,2に示した。さらに石油燃焼器での測定には、定常時のCO と消火時のHC についても 健废測定を行ない、サンブル触媒取付けによるそれぞれの成分ガスに対する転化率を、やはり触媒を取付けないときの濃度とから、百分率で算出した。

これらの測定は、CO は赤外線非分散型測定器を、HC は水素炎検出器による全炭化水素測定器を、また NO は化学発光型窒素酸化物測定器を用いて、濃度測定をした。さらに NO2 は、NO 測定と同時に NOx 測定を行ない、この NOx 値から NO 値を登し引いた値を NO2 値とした。

ことで測定に用いた石油燃焼器に取りつけた触 蝶の表面温度は、定常燃焼時で600で~700 め準備したペーマイトアルミナゲル100部をイオン交換水1000 部に均一に分散した液中に浸漉し、余分な液を取り除いて、通常の方法で乾燥し、500℃~800℃で焼成して、アルミナ担体をウォッシュコートした。

このウォッシュコートは重量比で5~1 5 wt 9 となるように調製した。この担体に実施例1と同じ方法により、パラジウムと酸化ジルコニウムと酸化イットリウムを担持して、触媒を調製した。

本発明の効果を確認するために、石油燃焼器の燃焼筒に触媒 $A \sim N$ を取りつけ、排ガスの全量が触媒を通過するようにした。 NO_2 の 転化率は、触媒を取付けないときの NO_2 濃度を百分率で求めた。一方、各サンブル触媒の活性を調べるために、モデルガスによる流通型反応試験器での反応活性を測定した。このとき、反応ガスとしては、 NO_2 ~ 5 ppM, $NO \sim 1$ OO ppM, $O_2 \sim 1$ O % で NO_2 で % ジンスのモデルガスを用い、触媒体積に対する空間速度を 8×1 O % 1 となるようにした。転化

での範囲に分布していた。

数・	モデルガス	*** NO2 南化樹	æ	90	63	0	70	89	9	63	38	4	29
	ガス	** NO ₂ 变换率	82	68	90	10	89	9 9	ල ග	0	91	4 2	21
	路の特別	#CP/CP/CA	96	6.4	88	6.8	7	67	9	6 3	90	8	7.2
	的棋组成儿* 核糖	***	16 2	98	18	0	6	06	68	87	0	48	96
		BKKイットリウム	wts	1 6.0	100	6.0	3.0	1.6	6.0	0.3	0.0	1.0	0
		取代シル コニウム	wts	6.0	0.9	1.6	3.0	6.0	10.0	1 6.0	O. 83	200	0
		1分グウム	w t %	6.0	_წ	o O	O.3	O 0	о. В	ဗ	o O	0.3	Ö.3
		政政策		A	A	C	Ω	M	[m _q	U	×	-	EX

担体表面に担持した触媒成分の組成比を示す。

0

実施例 -表1,2の結果から判るとおり、本発明による 触媒は、窒素酸化物中のNO2をNOへ変換する効 果が極めて高い。とのNO2からNOへの変換は、 モデルガスにより、800℃以上での高温域か、 もしくは反応ガス中のO2 濃度が1 多以下と低い 場合には、従来例の触媒でも容易に起ることが判 ったが、通常の石油燃焼器の排ガス中には残存酸 素は少なくとも6~10%あり、また、触媒の耐 熟性からも、触媒の取付け位置としては、触媒表 面温度が800~850で以下であることが望ま しく、これらの観点からして、実用的に、本発明 の触媒は、NO₂ 低減に極めて効果的であること が判った。同時にCOとHCの浄化も、従来例の触 雌とくらべて、浄化率で同等か、悪くとも10ヵ 以内であり、特に本発明触媒を用いることによっ て、それらの浄化の効果が低くなったという程度 まで至らないことも判った。

NOx としての窒素酸化物の排出総濃度は、結果として、ほとんど変化していないことも判ったが、NO2がNOに変換されたことによって、その

*** NO2 配化粉 モデルガス 9 10 *₩ NO2 変換型 8 90 98 67 67 ĸ 教院器の禁災が **HC净化粉 9 7 'n 衷 た 格* 88 90 88 9 クエン製 18.0 30,0 60.0 9.0 6.0 0.0 勉媒調製材料組成比 となって 9 2 1 W **6** 6.0 0.0 0.0 いがどす O.3 о. Э 0.3 9 ო 0 o _ × 製鐵 Ω 実施例る **张摇定**。

*) 超成はクェン酸を除き、前駆体を完成触媒組成に徴算した値を示す。 **)表1の注釈と同じ ***)扱2の注釈と同じ

分は明らかに、排ガスの毒性は低下している。

尚、ここでは実施例1,2の結果についで説明したが、実施例3,4,5,6の結果は、実施例1,2の結果にくらべて、COとHC浄化率はほとんど変わることなく、COで88~91ま,HCで60~70まであったが、NO2変換率は、実機排ガス,モデルガス共に、や〉低く出た。すたわち実機排ガスでは65~62ま,モデルガスでは58~68まであった。ただこれらの場合も従来例とくらべれば、いずれも高変換率を示している。

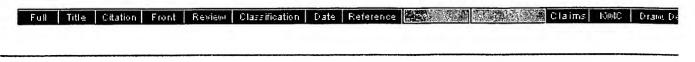
本発明の効果は、本実施例で説明したもの以外に、担体の材質や形状、すなわちシリカクロス以外の無機質複維の緻布や、抄紙状セラミックの構造体、また通常の粒状体であってもよく、また本実施例では担体の担持する場合について述べたが、本発明の触媒組成そのものを、担体や基材の一要素として、混合使用することも出来る。

また触媒材料である前駆体についても、ここで 述べたものの他の塩や有機酸であっても、また互 に異なる塩の組合せであっても、本発明の効果を 妨げるものではない。

発明の効果

以上のように本発明によれば、通常の酸素過剰 雰囲気中の燃焼排ガスにあって、 $CO \ge HC & CO_2$ $\ge H_2O$ に変換すると共に、 $NO_2 & NO$ 化変換し、 $NO \times + O NO_2$ 成分比を大巾に低減する触媒をよ びその製造方法を提供することができる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名



2. Document ID: JP 62136244 A

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 19, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-209670

DERWENT-WEEK: 198730

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Waste gas purificn. catalyst - comprises support, palladium metal, zirconium oxide and yttrium oxide

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE MATSUSHITA ELEC IND CO LTD CODE

MATU

PRIORITY-DATA: 1985JP-0276356 (December 9, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 62136244 A

June 19, 1987

006

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 62136244A

December 9, 1985

1985JP-0276356

INT-CL (IPC): B01D 53/36; B01J 23/56

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62136244A

BASIC-ABSTRACT:

The catalyst consists of a support loaded with metallic Pd(1), zirconium oxide (2), and yttrium oxide(3) on its surface. Its prodn. comprises depositing on the surface (1), (2) and (3) simultaneously using a soln. contg. their precursors and an organic acid (4).

The ratio of (1):(2):(3) is pref. 1:5:20-1:20:5 by weight. The wt. ratio of (2)+(3):(4) is pref. 1:0.5-1:5. Pref. the catalyst is prepd. by impregnating into a support e.g. silica cloth or a cordierite honeycomb structure a soln. contg. palladium nitrate or dinitrodiammine-palladium nitrate, yttrium nitrate or chloride, zirconyl nitrate or chloride, and citric or oxalic acid.

ADVANTAGE - The catalyst can convert CO to CO2 (e.g., 79-91%), NO2 to NO (e.g., 31-68%), and hydrocarbons (HC) to CO2 and H2O (e.g., 52-71%) simultaneously in an O2 (generally 5-10%) contg. waste gas atmos.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: WASTE GAS PURIFICATION CATALYST COMPRISE SUPPORT PALLADIUM METAL

ZIRCONIUM OXIDE YTTRIUM OXIDE

DERWENT-CLASS: E19 E36 J04

Hit List

First Hit Clear Generate Collection Print Fwd Refs Bkwd Refs
Generate OACS

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

☐ 1. Document ID: JP 62136244 A

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jun 19, 1987

PUB-NO: JP362136244A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62136244 A

TITLE: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: June 19, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAGI, JUN

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

APPL-NO: JP60276356

APPL-DATE: December 9, 1985

US-CL-CURRENT: 502/327

INT-CL (IPC): B01J 23/56; B01D 53/36

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a catalyst for converting not only CO and hydrocarbon to CO2 and water but also NO2 to NO in an oxygen remaining atmosphere, by adding an org. acid to a support solution and simultaneously supporting a palladium metal, zirconium oxide and yttrium oxide by the surface of a carrier.

CONSTITUTION: An org. acid such as citric acid or oxalic acid is added to a solution mixture of a palladium precursor such as palladium nitrate, a zirconium oxide precursor such as zirconium nitrate and an yttrium oxide precursor such as yttrium chloride in a range of $1:0.5\sim1:10$ on a wt. basis with respect to the total conversion wt. of zirconium oxide and yttrium oxide. A carrier is immersed in this solution to be impregnated therewith and, after drying, the impregnated carrier is subjected to decompositional baking to obtain a catalyst. The mixing ratio of the palladium metal, zirconium oxide and yttrium oxide is $1:5:20\sim1:20:5$ on a wt. basis. This catalyst oxidizes CO and hydrocarbon in combustion exhaust gas in an oxygenrich atmosphere and converts NO2 to NO which is lower in toxity.

COPYRIGHT: (C) 1987, JPO&Japio

```
Nitrogen dioxide, reactions
      (redn. of, by hydrocarbons, with zeolite- and alumina-based
      catalysts, exhaust gas treatment in relation to)
   10102-43-9, Nitric oxide, reactions
   11104-93-1, Nitrogen oxide, reactions
      (removal of, from exhaust gases, by redn. with zeolite- and
      alumina-based catalysts)
   ANSWER 17 OF 18 HCA COPYRIGHT 2006 ACS on STN
18:43205 Catalyst for treatment of exhaust gases and its preparation.
   Yagi, Jun (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Japan).
   Kokai Tokkyo Koho JP 62136244 A2 19870619 Showa, 6 pp.
  (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1985-276356 19851209.
   The title catalyst is prepd. by loading Pd metal, ZrO2,
   and Y203 on the surface of a monolithic support.
   loading Pd, ZrO2, and Y2O3 simultaneously on the
   support, an org. acid is preferably added into the soln. contg. the
   precursors. The catalyst converts CO and hydrocarbons
   into CO2 and H2O even in exhaust gases in atms. contg. excessive
   amts. of O2, and converts NO2 into NO to
   remarkably decrease the NO2/NOx ratio. Thus, a
   silica cloth wash-coated with SiO2-Al2O3 support was soaked in an
   aq. citric acid contg. [Pd(NH3)2(NO2)2], ZrO
   (NO3)2, and Y(NO3)3, dried, and baked at 400-700.degree. to obtain a
   catalyst contg. Pd 0.3, ZrO2 0.3, and Y2O3 15
   wt.%, which was then contacted with an exhaust gas, resulting in
   NO2 conversion of 60%, vs. 29% for a conventional
   catalyst contg. Pd alone.
   1314-23-4, Zirconium oxide (ZrO2
   ), uses and miscellaneous
      (catalysts contg. palladium and yttria and, loaded in
      the presence of org. acid, for exhaust gas treatment)
   1314-23-4 HCA
```

= zr=0

1314-36-9, Yttrium oxide (Y2O3

), uses and miscellaneous

(catalysts contg. palladium and zirconia and, loaded in the presence of org. acid, for exhaust gas treatment)

1314-36-9 HCA

Yttrium oxide (Y2O3) (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)

Zirconium oxide (ZrO2) (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)

* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE ***

10102-44-0, Nitrogen dioxide, uses and

miscellaneous

(removal of, from exhaust gases, palladium-yttria-